

EP0485893

Publication Title:

Bulk polymerisation with metallocene catalyst for the preparation of cycloolefin polymers.

Abstract:

Abstract of EP0485893

10c4 Polymers of polycyclic olefins such as, for example, norbornene or tetracyclododecene, or copolymers of polycyclic olefins with cycloolefins and/or 1-olefins are obtained without ring opening, in high space-time yield, with high temperatures by a bulk polymerisation in which the catalyst used consists of an aluminoxane and of a stereorigid, chiral metallocene compound of an element of groups IVb to VIb, where the hydrocarbon radicals forming the sandwich structure are different. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 485 893 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **91119005.6**

⑮ Int. Cl. 5: **C08F 32/08**

⑭ Anmeldetag: **07.11.91**

⑯ Priorität: **14.11.90 DE 4036264**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑳ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

㉑ Erfinder: **Brekner, Michael-Joachim, Dr.**
Geisenheimer Strasse 90
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Osan, Frank, Dr.**
Hattersheimer Strasse 27-29
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**
Hainpfad 5
W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: **Antberg, Martin, Dr.**
Sachsenring 10
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

㉒ **Massepolymerisation mit speziellen Metallocenkatalysatoren zur Herstellung von**
Cycloolefinpolymeren.

㉓ **Polymerivate von polycyclischen Olefinen, wie z.B. Norbornen oder Tetracyclododecen, oder Copolymerisation von polycyclischen Olefinen mit Cycloolefinen und/oder 1-Olefinen erhält man ohne Ringöffnung, in hoher Raum-Zeit-Ausbeute, mit hoher Cycloolefineinbaurate und bei technisch günstigen Polymerisationstemperaturen durch eine Massepolymerisation, bei der ein Katalysator verwendet wird, welcher aus einem Aluminoxan und einer stereorigiden, chiralen Metallocenverbindung eines Elements der Gruppen IVb bis VIb besteht, wobei die Sandwichstruktur bildenden Kohlenwasserstoffreste verschieden sind.**

EP 0 485 893 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren von polycyclischen Olefinen, wobei keine Ringöffnung erfolgt.

Es ist bekannt, daß polycyclische Olefine mittels verschiedener Ziegler-Katalysatoren polymerisiert werden können. Die Polymerisation verläuft in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (vgl. US 4 178 424) oder Öffnung der Doppelbindung (vgl. EP-A 156 464, EP-A 283 164).

Der Nachteil einer ringöffnenden Polymerisation besteht darin, daß das erhaltene Polymerisat Doppelbindungen enthält, die zu Kettenvernetzungen führen können und damit die Verarbeitbarkeit des Materials durch Extrudieren oder Spritzgießen erheblich einschränken.

Die Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung führt bei cyclischen Olefinen zu einer relativ niederen Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatzrate).

Eine gewisse Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Verwendung löslicher Metallocenverbindungen wie Bis-(Cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid erreicht (vgl. JP 61-221206). Als Katalysator läßt sich bei cyclischen Olefinen eine stereorigide chirale Metallocenverbindung wie z.B. Ethylen-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid (vgl. EP-A 283164) oder Dimethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid (vgl. ZA 90/5308) verwenden, wobei die Polymerisation unter Erhalt des Ringes erfolgt.

Nach heutigem Stand der Technik werden die Homo- und Copolymerisation von Cycloolefinen in Gegenwart löslicher Metallocenkatalysatoren in Lösung durchgeführt, wobei als Lösungsmittel hauptsächlich Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

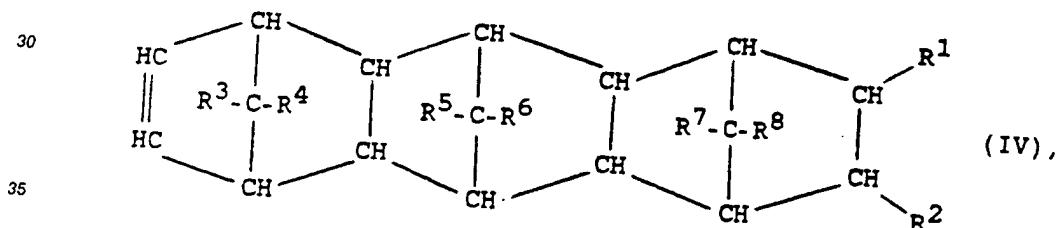
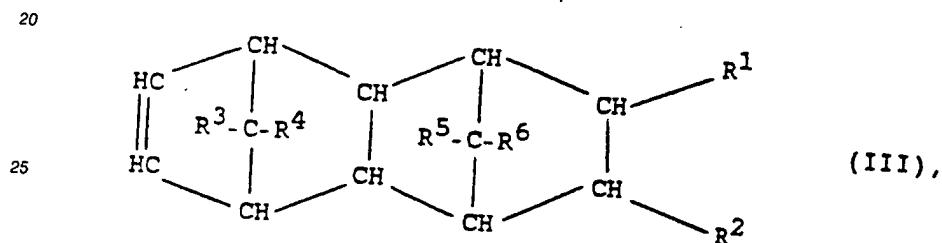
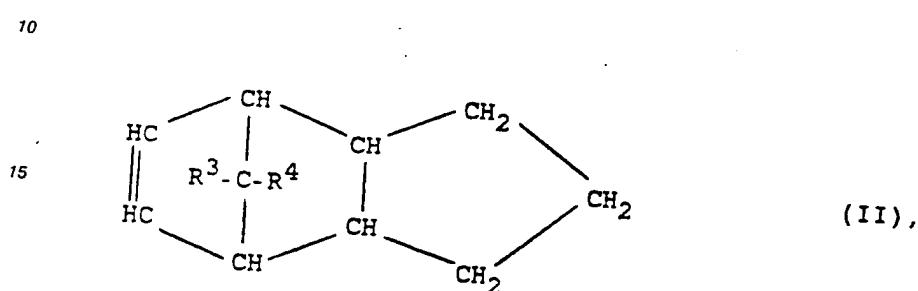
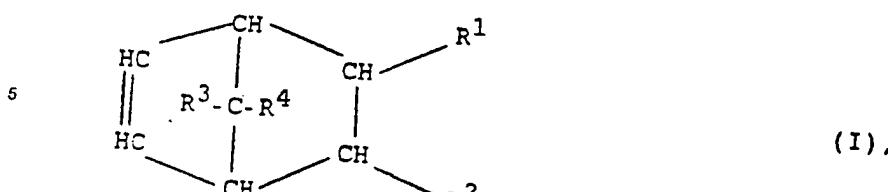
Versuche haben gezeigt, daß bei den dem Stand der Technik entsprechenden Polymerisationsbedingungen in Lösung und bei relativ niedrigen Drucken, die in der Regel unter 10 bar liegen, die Raum-Zeit-Ausbeute (Reaktionsgeschwindigkeit) mit zunehmender Konzentration des Cycloolefins im Reaktionsmedium abnimmt, d.h. auch mit zunehmender Einbaurate des Cycloolefins. Beispiele entsprechender Cycloolefineinbau macht die Herstellung von Cycloolefincopolymeren mit hohem Cycloolefingehalt sehr aufwendig und wirtschaftlich ungünstig.

Dabei zeigen Cycloolefincopolymeren mit einer hohen Einbaurate an Cycloolefin aufgrund ihrer hohen Glastemperatur eine sehr hohe thermische Formbeständigkeit. Sie sind daher interessante Werkstoffe, die als thermoplastische Formmassen oder in Form von Lösungen für Oberflächenbeschichtungen vorteilhaft einsetzbar sein sollten. Versuche haben jedoch gezeigt, daß solche Lösungen insbesondere wegen ihrer Neigung zur Vergelung nur bei hohen Temperaturen zu verarbeiten sind.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Cycloolefinhomo- und -copolymeren zu finden, das, basierend auf der Polymerisation über die Doppelbindung, bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute Copolymeren mit einer hohen Cycloolefineinbaurate liefert, welche in Lösung bei Raumtemperatur nicht vergelten.

Es wurde gefunden, daß durch die Wahl bestimmter Reaktionsbedingungen und bei Verwendung bestimmter Metallocenkatalysatoren diese Aufgabe gelöst werden kann. Wichtig ist dabei, daß die Polymerisation in dem flüssigen Cycloolefin selbst oder in äußerst konzentrierten Cycloolefinlösungen durchgeführt wird, wobei zweckmäßigerweise die Temperatur oberhalb Raumtemperatur und der Druck oberhalb 1 bar liegt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefinpolymers oder -copolymer durch Polymerisation von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI

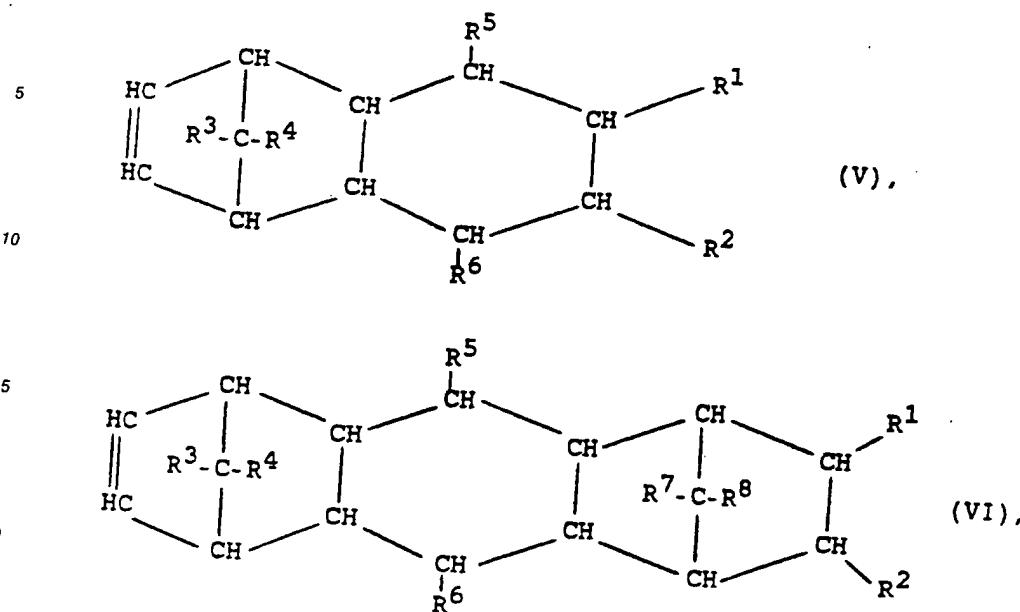


40

45

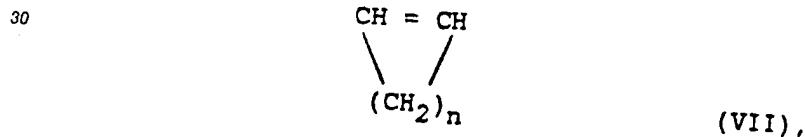
50

55



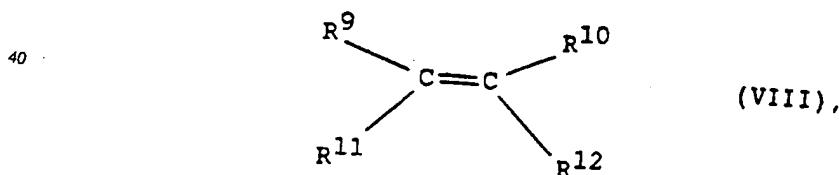
25

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII



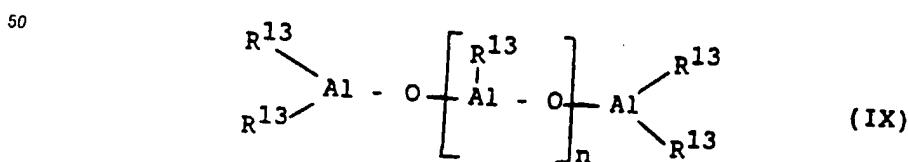
35

worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins der Formel VIII



45

worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von 20 bis 150 °C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



55

für den linearen Typ und/oder der Formel X

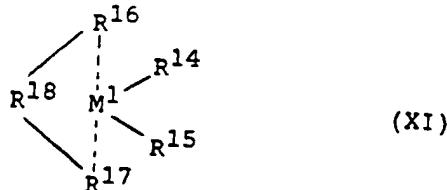
5



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X R^{13} eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder Phenyl oder

Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI

15

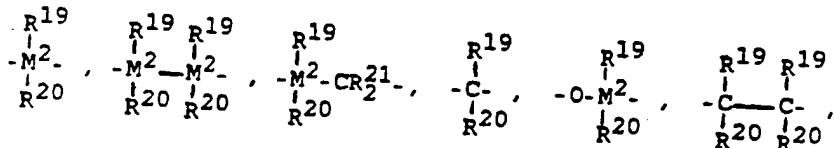


20 besteht, worin

 M^1 R^{14} und R^{15}

Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxylgruppe oder eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten, einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

30



35

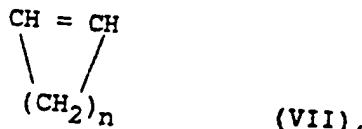
= BR^{19} , = AlR^{19} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO_2 , = NR^{19} , = CO , = PR^{19} oder = $P(O)R^{19}$ ist, wobei R^{19} , R^{20} und R^{21} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkylarylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{19} und R^{20} oder R^{19} und R^{21} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M^2 Silzium, Germanium oder Zinn ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in dem flüssigen Cycloolefinmonomer oder Cycloolefinmonomergemisch oder in einer mindestens 95-volumenprozentigen Cycloolefinlösung durchgeführt wird und in der Formel XI die Substituenten R^{16} und R^{17} verschieden sind.

40

Bevorzugt wird im flüssigen Cycloolefinmonomer oder Cycloolefinmonomergemisch polymerisiert.

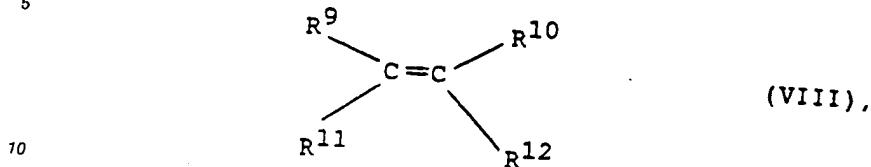
Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein polycyclisches Olefin der Formeln I, II, III, IV, V oder VI vorzugsweise ein Cycloolefin der Formeln I oder III, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, polymerisiert. Gegebenenfalls wird auch ein monocyclisches Olefin der Formel VII

55



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, verwendet. Ein anderes Comonomer ist ein acyclisches 1-Olefin der Formel VIII,

5



10

worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten. Bevorzugt sind Ethylen oder Propylen.

15 Insbesondere werden Copolymeren von polycyclischen Olefinen, vorzugsweise der Formeln I und III, mit den acyclischen Olefinen VIII hergestellt. Besonders bevorzugte Cycloolefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, wobei diese durch (C_1 - C_6)-Alkyl substituiert sein können. Sie werden vorzugsweise mit Ethylen copolymerisiert; besondere Bedeutung besitzen Ethylen/Norbornen-Copolymeren.

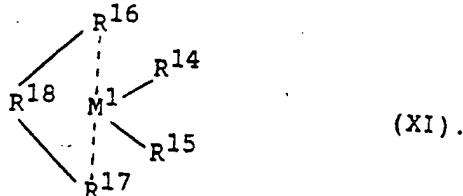
20 Das polycyclische Olefin (I bis VI) wird in einer Menge von 0,1 bis 100 Gew.-% und das monocyclische Olefin (VII) in einer Menge von 0 bis 99,9 Gew.-% jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt.

Die Konzentration des offenkettigen Olefins ergibt sich aus der Löslichkeit des offenkettigen Olefins in dem Reaktionsmedium bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur.

25 Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und offenkettige Olefine sind auch Gemische zweier Homopolymeren und Bicopolymeren auch Ter- und Multicopolymeren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Auch Copolymeren der Cycloolefine VII mit den acyclischen Olefinen VIII lassen sich substituiert sein kann, bevorzugt.

30 Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminiumoxan und mindestens einem Metallocen (Übergangsmetallkomponente) der Formel XI

35



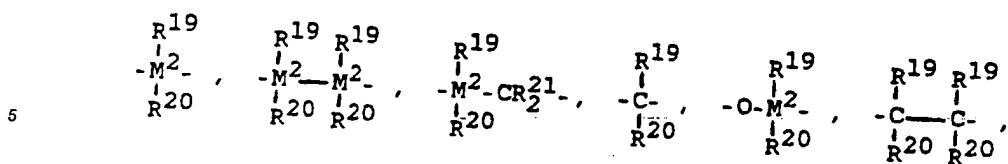
40

In Formel XI ist M^1 ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon und Hafnium. Besonders bevorzugt wird Zirkon verwendet. R^{14} und R^{15} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_8 -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 - C_9 -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 -Ylgruppe, eine C_7 - C_{10} -, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{10} -, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkengruppe, eine C_8 - C_{10} -, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

45 R^{16} und R^{17} sind verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -, vorzugsweise C_6 -Ylgruppe, eine C_7 - C_{10} -, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{10} -, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkengruppe, eine C_8 - C_{10} -, vorzugsweise C_7 - C_{10} -Arylalkylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

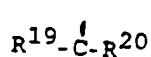
50 R^{18} ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R^{16} und R^{17} verknüpft und bedeutet welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R^{16} Fluorenyl und R^{17} Cyclopentadienyl.

R^{18} ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R^{16} und R^{17} verknüpft und bedeutet vorzugsweise



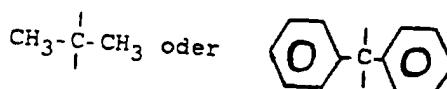
= BR^{19} = AIR^{19} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO_2 , = NR^{19} , = CO , = PR^{19} oder = $P(O)R^{19}$ ist, wobei
 10 R^{19} , R^{20} und R^{21} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{19} und R^{20} oder R^{19} und R^{21} bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.
 Bevorzugt ist R^{18} ein Rest

15



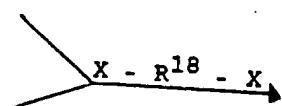
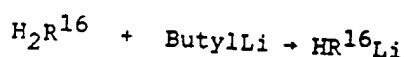
20 und besonders bevorzugt

25

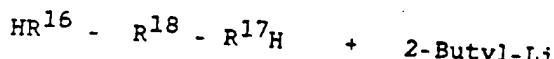


M^2 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.
 Die verbrückten Metallocene können nach folgendem bekannten Reaktionsschema hergestellt werden:

30



35

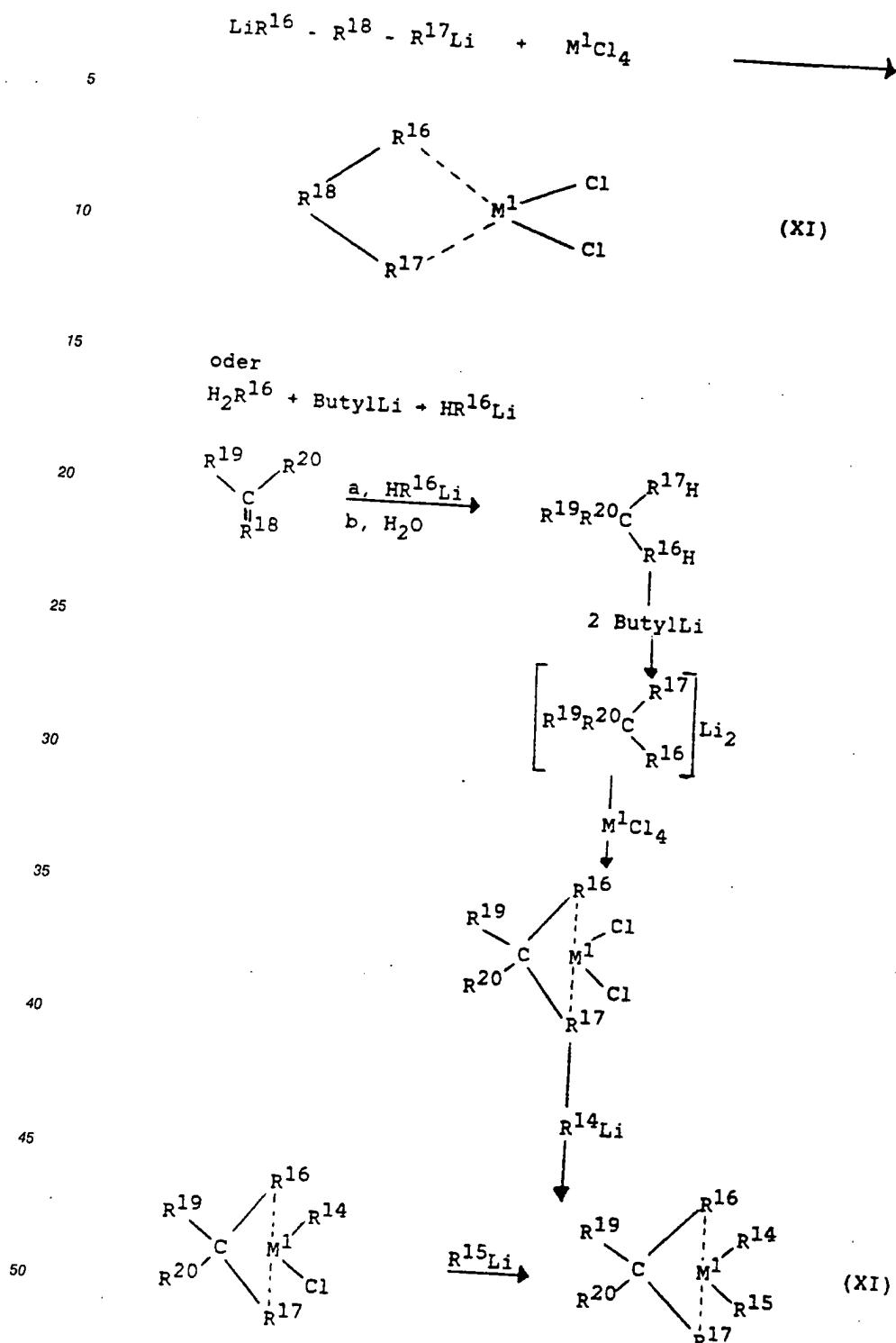


40

45

50

55

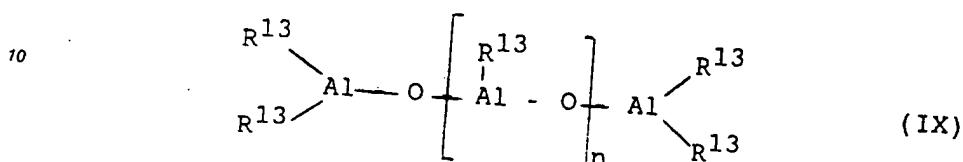


Das obige Reaktionsschema gilt auch für die Fälle $R^{19} = R^{20}$ und/oder $R^{14} = R^{15}$ (vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und EP-A 320 762).
 Bevorzugt eingesetzte Metallocene sind:
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
 Isopropyl-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid.

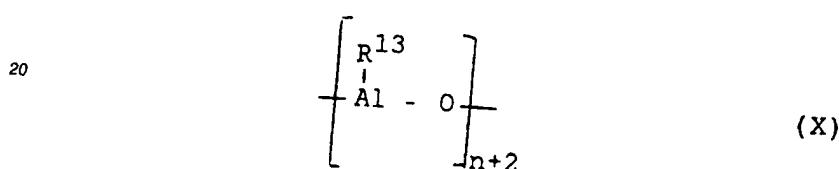
Methyl(phenyl)methylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid und Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-hafniumdichlorid oder deren Gemische.

Besonders bevorzugt ist:

5 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid.
Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel IX



15 für den linearen Typ und/oder der Formel X



25 für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeutet R^{13} eine C_1-C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

30 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429).

Bei einem der Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol oder einem Cycloolefin (z.B. Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen) aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über $30^\circ C$ ansteigt. Anschließend Vakuum eingeengt. Es wird angenommen, daß bei diesen Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

40 Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis $100^\circ C$ in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1 : 1 bis 50 : 1 - vorzugsweise 5 : 1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

45 Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16

50 Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationsreaktor vorgelegten flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

55 Es ist auch möglich, das Aluminoxan auf einen Träger aufzuziehen und es dann als Suspension in Kieselgel als Träger wirken.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam. Dieser Gehalt hat einen noch nicht genau geklärten Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit, der je nach eingesetzter Metallocenverbindung verschieden ist.

5 Falls eine Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung notwendig ist, wird sie in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder auch ein Cycloolefin wie beispielsweise Cyclopenten, Norbornen oder Tetracyclododecen.

10 Bevorzugt wird Toluol verwendet. Die Voraktivierung kann auch in Suspensionen von geträgertem Aluminoxan vorgenommen werden. Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer 15 Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 0 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C.

Falls dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge an Lösemittel zugesetzt wird, dann handelt es sich um gebräuchliche inerte Lösemittel wie z.B. aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- 20 bzw. hydrierte Dieselölfraktionen oder Toluol.

25 Die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bietet den Vorteil, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute (Reaktionsgeschwindigkeit) bei hohem Cycloolefineinbau zu erreichen. Es ist gefunden worden, daß durch eine Erhöhung der Konzentration des offenkettigen Olefins, z.B. durch Erhöhen des Partialdrucks dieses offenkettigen Olefins, die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich gesteigert werden kann. Wenn reines offenkettiges Olefin beispielsweise Ethylen aufgedrückt wird, werden Drücke zwischen 0,01 und 64 bar eingesetzt, bevorzugt 2 bis 40 bar und besonders bevorzugt 4 bis 20 bar. Wird neben dem offenkettigen Olefin auch ein inertes Gas z.B. Stickstoff oder Argon aufgedrückt, so liegt der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß bei 2 bis 64 bar, bevorzugt bei 5 bis 64 bar und besonders bevorzugt bei 6 bis 40 bar. Dadurch daß die cycloolefinische Komponente unverdünnt vorliegt wird auch bei hohen Drucken eine hohe Cycloolefinitur erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann außerdem auch durch die Erhöhung der Temperatur gesteigert werden, wobei der Temperaturbereich nach oben durch die thermische Beständigkeit des Katalysators und nach unten durch den Schmelzpunkt des Cycloolefins bei entsprechendem Druck begrenzt ist. Mit steigender Temperatur verringert sich aber gleichzeitig die Löslichkeit des gasförmigen Olefins im Reaktionsmedium und führt zu einer Erhöhung der Einbauraten des Cycloolefins im Copolymeren. Um bei steigender Temperatur konstante Einbauraten zu erhalten, muß entsprechend der Druck des 30 offenkettigen und gasförmigen Olefins erhöht werden.

35 Besonders vorteilhaft sind kontinuierliche sowie mehrstufige Polymerisationsverfahren, weil sie einen rationalen Einsatz des Cycloolefins ermöglichen. Auch läßt sich bei kontinuierlichen Verfahren das polycyclische Olefin, welches als Restmonomer zusammen mit dem Polymeren anfallen kann, zurückgewinnen und wieder dem Reaktionsgemisch zuführen.

40 Hier bietet das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber der Polymerisation in Lösung den Vorteil, daß wegen der Abwesenheit eines Lösungsmittels bzw. einer äußerst geringen Lösungsmittelkonzentration der Fällungsbad viel geringer ist.

45 Die Metallocenverbindung wird in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol Übergangsmetall pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet, bezogen auf den Gehalt an Aluminium. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich. Um die Polymerisationseigenschaften verschiedener Metallocene zu kombinieren, ist es möglich, Gemische mehrerer Metallocene einzusetzen.

50 Bei der Herstellung von Copolymerisaten kann die Variation der Molverhältnisse des polycyclischen Olefins zum(bevorzugt) eingesetzten offenkettigen Olefin in einem weiten Bereich erfolgen. Bevorzugt werden molare Verhältnisse von 3:1 bis 100:1 Cycloolefin zu offenkettigem Olefin eingesetzt. Durch die Wahl der Polymerisationstemperatur, durch die Konzentration der Katalysatorkomponenten und das eingesetzte Molverhältnis bzw. den Druck des gasförmigen, offenkettigen Olefins läßt sich die Einbaurate an 55 Comonomer beinahe beliebig steuern. Bevorzugt werden Einbauraten zwischen 20 und 75 mol-% der polycyclischen Komponenten und besonders bevorzugt werden Einbauraten zwischen 35 und 65 Mol.-% der polycyclischen Komponenten.

Die mittlere Molmasse des gebildeten Copolymers läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern.

Die Polydispersität M_w/M_n der Copolymeren ist mit Werten zwischen 2,0 - 3,5 recht eng. Dadurch resultiert ein Eigenschaftsbild der Polymerisate, das diese für das Spritzgießen besonders geeignet macht.

5 Es ist überraschend gefunden worden, daß das erfindungsgemäße Masse-Verfahren bei gleichen Einbauraten und vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten zu höheren Molekulargewichten führt als die übliche Lösungspolymerisation.

10 Berücksichtigt man die Möglichkeiten der Variation des Molekulargewichts, so wird durch das erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren der zugängliche Molekulargewichtsbereich bei den Cycloolefincopolymeren deutlich erweitert.

15 Die erfindungsgemäß bevorzugten Katalysatoren führen sowohl bei der "Lösungspolymerisation" wie auch bei der Massopolymerisation zu deutlich höheren Molekulargewichten als andere bisher bekannte Metallocenkatalysatoren.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich amorphe Copolymeren herstellen. Die Copolymeren sind transparent und hart. Sie sind beispielsweise in Dekahydronaphthalin bei 135°C und in Toluol bei Raumtemperatur löslich. Die erfindungsgemäßen Polymeren sind thermoplastisch verarbeitbar. Sowohl gefunden.

20 Überraschender Weise wurde gefunden, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren - und der Temperatur keine Vergelung zeigen. Daher eignen sie sich besonders für Beschichtungen, zur Herstellung von Gießfolien und für sonstige Anwendungen, bei denen Cycloolefinlösungen gelagert und transportiert werden müssen. Die Fließfähigkeit der entsprechenden Lösungen wirkt sich auch positiv auf die Aufarbeitung der Polymerlösungen nach der Polymerisation aus. Z.B. läßt sich die Lösung leichter filtrieren; eine Aufkonzentrierung in einem Dünnschichtverdampfer erfolgt mit niedrigerer thermischer und mechanischer Belastung

25 Weiterhin wurde anhand von NMR-Spektren festgestellt, daß sich diese Cycloolefincopolymeren auch in ihrer Mikrostruktur deutlich von denen unterscheiden, die in Lösung eine Vergelung aufweisen. Dieser Unterschied könnte damit erklärt werden, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren wegen den unterschiedlichen Substituenten R^{16} und R^{17} streng syndiospezifisch polymerisieren. Nach heutigem Kenntnisstand ist anzunehmen, daß die erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymeren disyndiotaktische Cycloolefinsequenzen enthalten, die eine strukturelle Differenzierbarkeit nach NMR ermöglichen.

30 Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Extrusionsteilen wie Folien, Schläuchen, Rohren, Stangen und Fasern als auch zur Herstellung von Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe. Eine wichtige Eigenschaft der erfindungsgemäßen Materialien ist ihre Transparenz. Dadurch kommen besonders den optischen Anwendungen der extrudierten oder spritzgegossenen Teile aus diesen Materialien eine große Bedeutung zu. Der mit einem Abbe-Refraktometer und Mischlicht bestimmte Brechungsindex der in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Reaktionsprodukte liegt im Bereich zwischen 1,520 und 1,555. Nachdem der Brechungsindex sehr nahe an dem von Kronglas ($n = 1,51$) liegt, können die erfindungsgemäßen Produkte als Glasersatz verschiedene Anwendungen finden wie beispielsweise Linsen, Prismen, Trägerplatten und -folien für optische Datenspeicher, für Videoplatten, für Compact Disks, als Deck- und Fokussierscheiben für Solarzellen, als Deck- und Streuscheiben für Leistungsoptiken, als Lichtwellenleiter in der Form von Fasern oder Folien.

35 Die erfindungsgemäßen Polymeren sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar. Die Legierungen können in der Schmelze oder in Lösung hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf. Für Legierungen mit den erfindungsgemäßen Polymeren sind folgende Polymere einsetzbar:

40 Polyethylen, Polypropylen, (Ethylen-Propylen)-Copolymere, Polybutylen, Poly-(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly-(methylmethacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylate, (Acrylat-Methacrylat)-Copolymere, Polystyrol, (Styrol-Acrylnitril)-Copolymere, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, amorphe Polyarylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylene, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

45 Die in den folgenden Beispielen angegebenen Glastemperaturen (T_g) wurden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von 20°C/min bestimmt. Die angegebenen Viskositätszahlen wurden gemäß DIN 53 728 ermittelt.

Beispiel 1

Ein sauberer und trockener 1,5-dm³-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült und mit 560 g Norbornen-Schmelze bei 70°C gefüllt. Unter Röhren wurde dann der Reaktor auf einer Temperatur von 70°C gehalten und 6 bar Ethylen (Überdruck) aufgedrückt.

Danach wurden 5 cm³ toluolische Methylaluminodoxanlösung (MAO-Lsg.), (10,1 Gew.-% Methylaluminodoxan mit Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 min bei 70°C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylen druck bei 6 bar gehalten wurde. Parallel dazu wurden 10,2 mg Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid in 5 cm³ toluolischer Methylaluminodoxanlösung (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes in den Reaktor dosiert (um das Molekulargewicht zu reduzieren, kann unmittelbar nach der Dosierung des Katalysators Wasserstoff über eine Schleuse dem Reaktionsgefäß zugeführt werden). Unter Röhren (750 UPM) wurde dann 0,5 Stunden bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylen druck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde.

Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 100 cm³ Isopropanol vorgelegt waren. Die Mischung wurde in 2 dm³ Aceton eingetropft, 10 min gerührt und dann der abfiltriert. Das abfiltrierte Polymer wurde dann in 2 dm³ einer Mischung aus zwei Teilen 3-normaler Salzsäure und einem Teil Ethanol gegeben und diese Suspension 2 Stunden gerührt. Das Polymer wurde dann erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80°C und 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurde eine Produktmenge von 40,4 g erhalten. An dem Produkt wurde eine Viskositätszahl (VZ) von 112 cm³/g und eine Glastemperatur (Tg) von 183°C gemessen.

Beispiel 2 und 3

25

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei einige, in Tabelle 1 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

30

Tabelle 1

Beispiel	Cycloolefin (g)	Metallocen	Menge Metalloc. (mg)	Druck/ Ethylen (bar)	Zeit (h)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
2	Norbornen	B	0,5	10	0,5	37	210	161,5
3	DMON 400	A	10,0	6	0,3	31	135	206,9

A = Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
 B = Isopropyl-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
 DMON = Tetracyclododecen

40

Beispiel 4

Ein sauberer und trockener 75-dm³-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült und mit 22 000 g Norbornenschmelze (Nb) gefüllt. Unter Röhren wurde dann der Reaktor auf eine Temperatur von 70°C gebracht und 15 bar Ethylen aufgedrückt.

Danach wurden 580 cm³ toluolische Methylaluminodoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminodoxan mit Molmasse 1 300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 min bei 70°C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylen druck bei 15 bar gehalten wurde. Parallel dazu wurden 500 mg Metallocen A in 500 cm³ toluolischer Methylaluminodoxanlösung (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes (Kat. Lösung) in den Reaktor dosiert (um das Molekulargewicht zu reduzieren, kann unmittelbar nach der Dosierung des Katalysators Wasserstoff über eine Schleuse dem Reaktionsgefäß zugeführt werden). Unter Röhren (750 UPM) wurde dann 1,3 Stunden bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylen druck durch Nachdosieren bei 15 bar gehalten wurde. Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 200 cm³ Isopropanol (als Stopper) vorgelegt waren. Die Mischung wurde in Aceton ausgefällt, 10 min gerührt und dann der suspendierte polymere Feststoff abfiltriert.

Das abfiltrierte Polymer wurde dann mit einer Mischung aus zwei Teilen 3-normaler Salzsäure und einem Teil Ethanol versetzt und 2 Stunden gerührt. Das Polymer wurde dann erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80°C und 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurde eine Produktmenge von 5500 g erhalten. An dem Produkt wurde eine Viskositätszahl (VZ) von 163 cm³/g und eine Glastemperatur (Tg) von 144°C gemessen.

5

10
15
20
25
30
35
40
45
50

55

Beispiele 5 bis 12:

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 4 durchgeführt, wobei einige in Tabelle 2 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

Tabelle 2

Beispiel (Ver- gleichs- beisp.)	Norbornen- menge (g)	T (°C)	Druck (bar)	Metallocen C	Metallocen Menge (mg)	Kat.- Lösung (ml)	Zeit (min)	Menge Produkt (g)	Tg (°C)	VZ (cm ³ /g)
6	24800	50	15	A	1000	1000	45	4500	122	103*
7	22000	70	10	A	500	500	140	4400	168	208
8	24800	50	8	B	25	500	40	4500	151	124
9	22000	70	10	B	25	500	35	4200	153	129
10	22000	70	2	B	50	500	60	4400	192	90
11	22500	70	0,5	B	50	500	90	2500	235	21
12	22500	70	1,5	A	500	500	200	3200	207	60

* Es wurden 3,5 l Wasserstoff zugegeben
Metallocen C : rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid

Vergleichsbeispiel 13 (Lösungspolymerisation)

Ein sauberer und trockener 1,5-dm³-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült und mit einer Lösung aus 411 g Norbornen (Nb) und 86 cm³ Toluol gefüllt. Unter 5 Röhren wurde dann der Reaktor auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und 8 bar Ethylen aufgedrückt. Danach wurden 20 cm³ toluolische Methylalumininoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylalumininoxan mit 10 Molmasse 1 300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 min bei 70 °C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylendruck bei 8 bar gehalten wurde. Parallel dazu 15 (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes in den Reaktor dosiert. Unter Röhren (750 UPM) wurde dann 2 Stunden bei 70 °C polymerisiert, wobei der Ethylendruck durch Nachdosieren bei 8 bar gehalten wurde. Dann wurde 20 Mischung wurde in 2 dm³ Aceton eingetropft, 10 min gerührt und dann der suspendierte polymere Feststoff abfiltriert.

Das abfiltrierte Polymer wurde dann in 2 dm³ einer Mischung aus zwei Teilen 3-normaler Salzsäure und 25 einem Teil Ethanol gegeben und diese Suspension 2 Stunden gerührt. Das Polymer wurde dann erneut abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80 °C und 0,2 bar 15 Stunden getrocknet. Es wurde eine Produktmenge von 73,5 g erhalten. An dem Produkt wurde eine Viskositätszahl (VZ) von 17 cm³/g und eine 30 Glastemperatur (Tg) von 168,5 °C gemessen.

25

30

35

40

45

50

55

55

50

45

35

25

20

5

10

15

10

20

Vergleichsbeispiele 14 bis 16

Es wurden Polymere analog dem Vergleichsbeispiel 13 hergestellt, wobei die Polymerisationsbedingungen gemäß Tabelle 3 geändert wurden.

Tabelle 3

Beispiel	Norbornenmenge (g)	Lösungsmittel* (ml)	Menge Lösungsmittel (ml)	Temperatur (°C)	Druck (bar)	MAO-Lösung (ml)	Metallocen** (mg)	Katal.-Menge (mg)	Zeit Lösung (min)	Stopper mit HCl (ml)	Menge Wäsche (g)	Tg (°C)	VZ	Lsg. (cm ³ /g)		
14	107	L	750	20	1	20	0	59	10	60	IP	20	ja	48	115	200
15	481	L	100	70	3	20	0	62	10	60	IP	20	ja	25	156	55
16	214	L	750	50	1,8	20	C	60	10	75	W	30	nein	55	135	83

* L = Lösungsmittelgemisch bestehend aus 94 Vol.-% [®]Exsol und 6 Vol.-% Toluol
 ** Metallocen D: rac-Ethylen-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid
 *** IP = Isopropanol

W = Wasser

Beispiel 17

5 Aus den Polymeren gemäß Beispielen 4 und 6 bis 9 wurden jeweils 20 Gew.-%ige Toluollösungen in 250-ml-Kolben bei 70 °C hergestellt. Die Lösungen waren klar und fließfähig. Die Fließfähigkeit der Lösungen wurde durch Kippen der Kolben untersucht. Nach dem Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur wurde die Fließfähigkeit zeitabhängig untersucht. Alle untersuchten Lösungen waren auch nach 50 Tagen fließfähig.

Vergleichsbeispiel 18

10

Aus verschiedenen Polymeren, die gemäß den Vergleichsbeispielen 5 und 13 bis 16 hergestellt wurden, sind Lösungen analog Beispiel 17 hergestellt und untersucht worden. Alle Lösungen waren schon nach 8 Stunden bei Raumtemperatur nicht mehr fließfähig. Die Lösungen waren alle vergelt, d.h. bei dem Kipp-Experiment blieben sie formstabil.

15

Beispiel 19

An verschiedenen Proben wurden GPC-Messungen (Gel-Permeation-Chromatography) durchgeführt. Es 20 wurden ein Chromatograph vom Typ 150-C ALC/GPC Millipore Waters Chrom. und ein Säulensatz bestehend aus 4 Shodex-Säulen vom Typ AT-80 M/S verwendet. Das Lösungsmittel war o-Dichlorbenzol. Weitere Parameter der Messung waren:

Temperatur: 135 °C
 Durchfluß: 0,5 ml/min
 Probenmenge: 0,4 ml Probenlösung
 25 Konzentration der Probenlösung: 0,1 g/dl
 Kalibrierung: nach Polyethylenstandard
 Die Ergebnisse der GPC-Messung sind folgende:

30

Probe	Massenmittel M_w g/mol	Zahlenmittel M_n g/mol	M_w/M_n
gemäß Vergleichsbeisp. 5	75.600	37.200	2
gemäß Beispiel 7	391.000	163.000	2,4

35

Beispiel 20

An Proben gemäß Beispielen 4 bis 7 wurden 13-C-NMR Spektren aufgenommen. Die Proben wurden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan-D2 gelöst und mit einem 400 MHz-NMR-Gerät 40 vermessen. Die Spektren sind vergleichsweise in Figur 1 wiedergegeben. Überraschenderweise ist zu erkennen, daß sich die Struktur der Polymere gemäß Beispielen 4, 6 und 7 deutlich von der gemäß Vergleichsbeispiel 5 unterscheidet.

Bei dem in Vergleichsbeispiel 5 verwendeten Metallocen C (rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid) sind die Substituenten R¹⁶ und R¹⁷ identisch.

45

Beispiele 21 - 23

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei einige, in Tabelle 4 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

50

55

Tabelle 4

Beispiel	Cycloolefin (g)	Metallocen	Menge Metalloc. (mg)	Druck/ Ethylen (bar)	Zeit (h)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
21	Norbornen	E	1	6	1	36	119	178
22	Norbornen	F	20	6	3	33	125	183
23	Norbornen	G	1	1,5	1	22	40	239

10 E = Methyl(phenyl)methylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid
 F = Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-hafniumdichlorid
 G = Isopropyl-(1-indenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid

15 Beispiel 24 (Polynorbornen)

In einem 1,5-dm³-Polymerisationsreaktor wurden 800 g Norbornen mit 25 cm³ 10,1 Gew.-%iger toluolischer Methylalumininoxanlösung unter Erwärmen verflüssigt (siehe Beispiel 1).

20 Parallel dazu wurden 250 mg Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid in 25 cm³ 10,1 %iger toluolischer Methylalumininoxanlösung gelöst und obiger Schmelze zugegeben. Unter Argon wurde 160 Stunden bei 35 °C polymerisiert.

Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt analog Beispiel 1. Nach Trocknung wurden 41 g eines farblosen Pulvers erhalten.

25 An dem Produkt wurde eine Viskositätszahl VZ von 44 cm³/g gemessen.

Mittels DSC konnte bis 380 °C weder eine Glasstufe noch ein Schmelzpunkt detektiert werden.

Unter dem Heiztischmikroskop konnte bei ca. 400 °C eine Erweichung beobachtet werden.

13 C-NMR-Spektren (analog Bsp. 20) zeigten sehr breite Signale mit Peakmaxima bei 31, 40 und 50 ppm. Das Produkt enthält nach NMR- und Infrarotspektren keine Doppelbindung.

30 Beispiel 25

Vom Polymer aus Bsp. 24 wurden 10-20 %ige toluolische Lösungen hergestellt und auf Glasplatten mit Hilfe einer Rakel ausgestrichen. Nach Trocknung im Vakuum (0,2 bar) bei 80 °C wurden transparente farblose Filme mit Dicken zwischen 1 bis 100 µm erhalten.

40

45

50

55

Figur 1

5

Beispiel 6

10

15

Beispiel 4

20

25

Beispiel 7

30

35

Beispiel 5

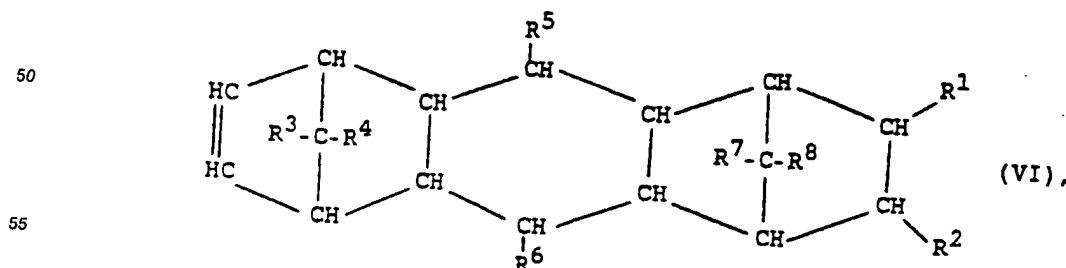
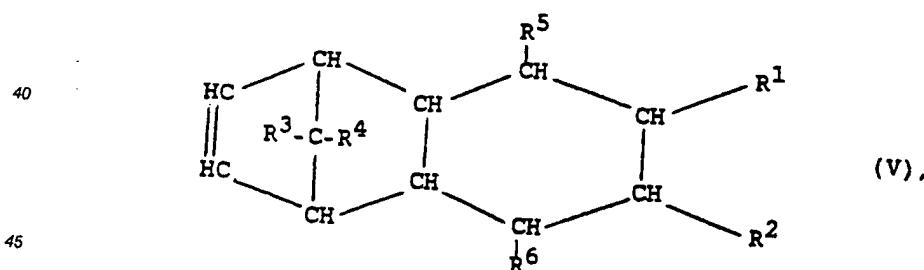
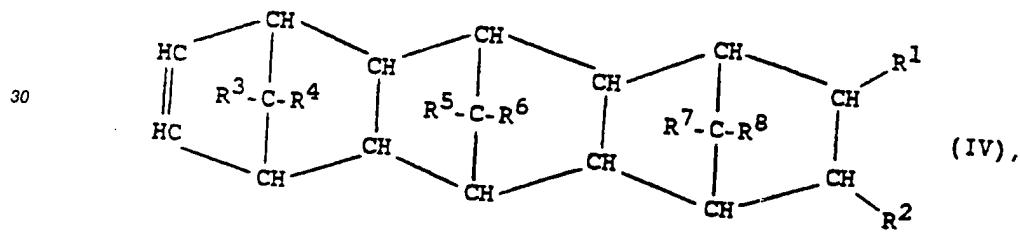
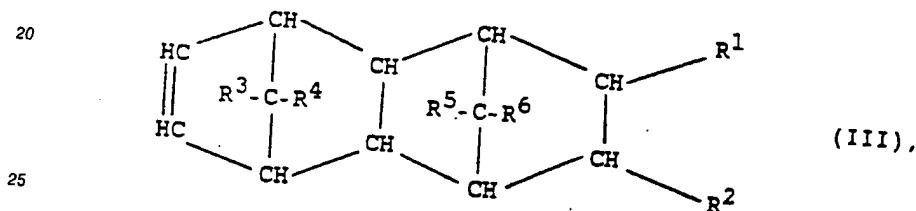
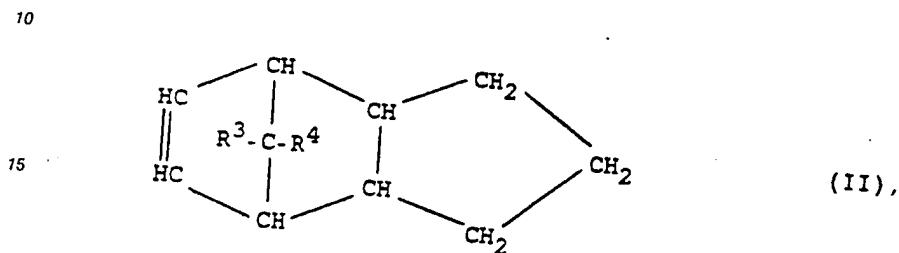
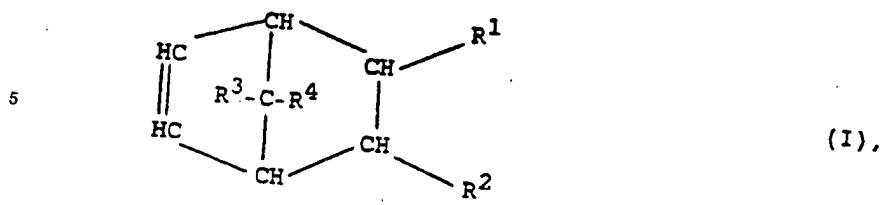
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefinpolymers oder -copolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der
50 Formeln I, II, III, IV, V oder VI

55

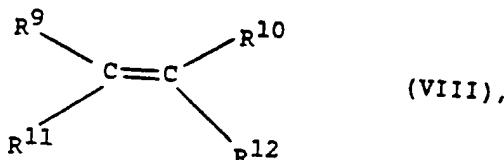


worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder

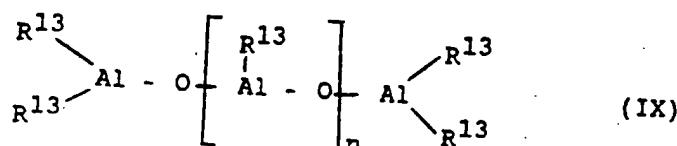
einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII



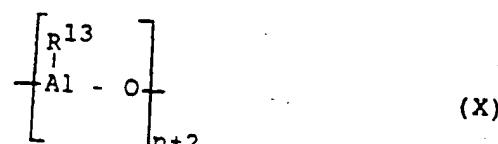
worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und 0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen 1-Olefins der Formel VII.



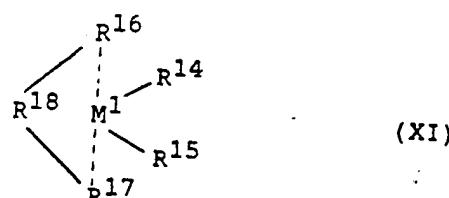
worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von 20 bis 150 °C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



für den linearen Typ und/oder der Form $\alpha \wedge \beta$



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X R¹³ eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI



besteht, worin

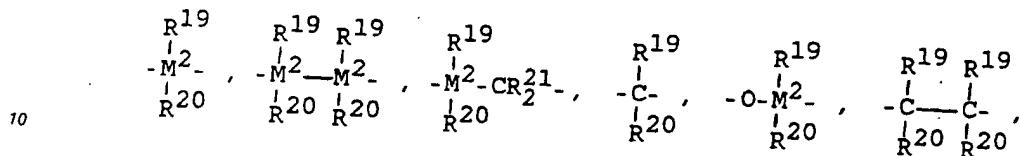
M1

R¹⁴ und R¹⁵

Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist gleich zu tun.

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-

R^{16} und R^{17} C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten, einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,



= BR¹⁹ = AIR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR19, = CO, = PR¹⁹ oder P(O)R¹⁹ ist, wobei 19, R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und Silizium, Germanium oder Zinn ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in dem flüssigen Cycloolefinmonomer oder Cycloolefinmonomergemisch oder in einer mindestens 95-volumenprozentigen Cycloolefinlösung durchgeführt wird und in der Formel XI die Substituenten R¹⁶ und R¹⁷ verschieden sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im flüssigen Cycloolefin-
inmonomer oder Cycloolefinmonomergemisch durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen der Formel XI
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid, Isopropenyl-(9-fluorenyl)-
cyclopentadienyl-zirkondichlorid, Methyl(phenyl)-methylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid
oder Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-hafniumdichlorid ist.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das
polycyclische Olefin Norbornen oder Tetracyclododecen ist.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein
Copolymer aus Norbornen und Ethylen hergestellt wird.

6. Cycloolefinpolymer oder -copolymer, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 5.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 9005

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)						
X	DE-A-3 835 044 (HOECHST) * Anspruch 1 *	1-6	C08F32/08						
X	EP-A-0 358 103 (IDEMITSU KOSAN CO. LTD.) * Anspruch 1 *	1-6							
P, X	EP-A-0 407 870 (HOECHST) * Anspruch 1 *	1-6							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 5)									
C08F									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchesort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>17 FEBRUAR 1992</td> <td>CAUWENBERG C. L.</td> </tr> </table>				Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	17 FEBRUAR 1992	CAUWENBERG C. L.
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	17 FEBRUAR 1992	CAUWENBERG C. L.							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									